

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-54667

⑤ Int. Cl. 3

G 03 C 8/40  
// G 03 C 1/30

識別記号

5 0 5

庁内整理番号

8305-2H

⑭ 公告

平成5年(1993)8月13日

発明の数 1 (全20頁)

⑮ 発明の名称 熱現像カラー感光材料

⑯ 特 願 昭58-226759

⑰ 公 開 昭60-119554

⑱ 出 願 昭58(1983)12月2日

⑲ 昭60(1985)6月27日

⑳ 発 明 者 岩 垣 賢 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
 ㉑ 発 明 者 佐 々 木 喬 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
 ㉒ 発 明 者 駒 村 大 和 良 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
 ㉓ 発 明 者 石 井 文 雄 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
 ㉔ 発 明 者 腰 塚 国 博 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
 ㉕ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
 ㉖ 代 理 人 弁理士 坂口 信昭  
 ㉗ 審 査 官 木 村 敏 康  
 ㉘ 参 考 文 献 特開 昭59-177546 (JP, A) 特開 昭58-40551 (JP, A)  
 特開 昭59-180550 (JP, A)

1

## ⑳ 特許請求の範囲

1 支持体上に、熱現像により拡散性の色素を放出又は形成しうる色素供与物質を含む層を少なくとも2層有する熱現像カラー感光材料において、前記少なくとも2層の色素供与物質を含む層は親水性バインダーを含みかつ該親水性バインダー1g当り1~100mgのゼラチン硬化剤を用いて硬膜されていることを特徴とする熱現像カラー感光材料。

## 発明の詳細な説明

## 〔技術分野〕

本発明は熱現像カラー感光材料に関し、詳しくは色濁りを防止した重層型の熱現像カラー拡散転写感光材料に関する。

## 〔従来技術〕

従来から知られている感光性ハロゲン化銀を用いたカラー写真法は、感光性、階調性ならびに画像保存性等において、その他のカラー写真法に勝るものであり、最も広く実用化されてきた。しかしながらこの方法においては、現像、漂白、定着、水洗などの工程に湿式処理法を用いるために、処理に時間と手間がかかり、また処理薬品に

2

よる人体への公害が懸念されたり、あるいは処理室や作業員に対する処理薬品による汚染が心配されたり、さらには廃液処理の手間やコスト等、多くの問題点が存在している。

5 従つて、乾式処理が可能なカラー画像の形成方法の開発が要望されていた。

現像工程を熱処理で行なうことを特徴とする熱現像黒白感光材料は以前から知られており、例えば特公昭43-4921号および同43-4924号各公報にその記載があり、有機銀塩、ハロゲン化銀および現像剤からなる感光材料が開示されている。さらにこの熱現像黒白感光材料を応用した熱現像カラー感光材料も数多く知られている。

例えば米国特許第3531286号、同3761270号、同15 3764328号、リサーチ・ディスクロジャーNo. 15108、同No.15127、同No.12044および同No.16479等には熱現像感光材料中に写真用カプラーと発色現像主薬を含有させたものについて、米国特許第3180731号、リサーチ・ディスクロジャーNo.13443 20 および同No.14347等には、ロイコ色素を用いたものについて、米国特許第4235957号、リサーチ・ディスクロジャーNo.14433、同No.14448、同No.

15227、同No.15776、同No.18137および同No.19419等には、銀色素漂白法を応用したものについて、米国特許第4124398号、同4124387号および同4123273号には熱現像感光材料の熱漂白方法について各々述べられている。

しかしながら、熱現像カラー感光材料に関するこれらの提案は、同時に形成された黒白銀画像を漂白または定着することが困難であつたり、あるいはまったく不可能であつたり、可能であつても湿式処理などを必要とするものである。したがつてこれらの提案は、新鮮なカラー画像を得ることが困難であつたり、また複雑な後処理を必要とするなど、好ましいものは見あたらない。

一方、熱現像により放出された拡散性色素を転写してカラー画像を得る熱現像カラー感光材料が、特開昭57-179840号、同57-186744号、同57-198458号、同57-207250号、同58-40551号、同58-58543号各公報に開示されており、かつ本発明者等による特願昭57-122596号、同57-229649号各明細書等にも示されている。これらの提案は、拡散性色素を同一分子内に有する色素供与物質が、有機銀塩の熱現像反応により、拡散性色素を放出し、受像層に転写してカラー画像を得るものであつて、本明細書においてはこれを「色素放出型」と呼ぶ。

また一方、本発明者等による特願昭57-229671号、同58-33363号、同58-33364号各明細書に示される提案は、無色または淡色の色素供与物質が、有機銀塩の熱現像反応により生じた発色現像主薬の酸化体と反応して熱拡散性の色素を形成し、受像層に転写してカラー画像を得るものであつて、本明細書においてはこれを「色素形成型」と呼ぶ。

かかる色素放出型や色素形成型等の型式を問わず、湿式処理を必要とせず熱によつて色素を拡散転写して、受像層にカラー画像を得ようとする場合には、熱現像時に色素供与物質が層間拡散を起すため色濁りを生ずるという問題がある。

#### 〔発明の目的〕

本発明の目的は色濁りを防止した熱現像カラー感光材料を提供するにある。

#### 〔発明の構成〕

本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、支持体上に、熱現像により拡散性の色素を放出又は形成し

うる色素供与物質を含む層を少なくとも2層有する熱現像カラー感光材料において、前記少なくとも2層の色素供与物質を含む層は親水性バインダーを含みかつ該親水性バインダー1g当り1〜100mgのゼラチン硬化剤を用いて硬膜されていることを特徴とする熱現像カラー感光材料によつて、本発明の目的が達成されることを見出し、本発明を完成したのである。

以下、本発明について詳述する。

本発明において親水性バインダーの硬化剤としては、通常のゼラチン硬化剤が好ましく用いられ、例えば下記の化合物が用いられる。

クロム明ばん、酢酸クロムなどの無機塩；ホルマリン、グリオキザール、グルタルアルデヒドなどのアルデヒド類；ジメチロールウレア、メチロールシメチルビダントインなどのN-メチロール類；2, 3-ブタンジオン、1, 2-シクロペンタンジオンなどのケトン類；シメチルカルバモイルビリジニウムクロライドなどのカルバミン酸類；トリメチレンビス（メタンスルホネート）などのスルホン酸エステル；エチレンビス（スルホニルフルオライド）などのスルホニルハライド類；ビス（2-クロロエチル）ウレア、2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシー-s-トリアジンなどの活性ハロゲン類；ムコクロル酸、ムコブロム酸、ムコフエノキシクロル酸などのムコハロゲン酸類；ジグリシジルエーテルなどのエポキシ類；トリエチレンメラミン、ヘキサメチレンビス（アジリジニルカルボアミド）などのアジリジン類；1-エチル-3-(3'-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩；1, 3-ビス（アクリロイル）ウレア、ジビニルケトン、ジアクリルアミド、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジンビス（ビニルスルホニル）エーテルなどの活性オレフィン類；ポリビニルアルコールとマレイン酸の部分エステル、グリシジルアクリレートなどの官能基を有する高分子硬化剤。

上記の硬化剤については、特開昭51-78788号、同53-139689号、同56-27135号、米国特許3843372号、同1870354号、同2080019号、同2726162号、同2870013号、同2983611号、同2992109号、同3047394号、同3057723号、同3103437号、同3321313号、同3325287号、同

3362827号、同3543292号、英国特許676628号、同825544号、同1270578号、ドイツ特許672153号、同1090427号、特公昭34-7133号、同46-1872号及びリサーチ・ディスクロジャー176巻26頁(1978年12月)などに記載がある。

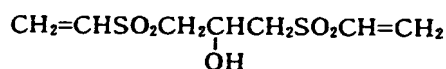
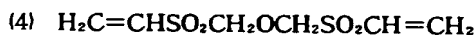
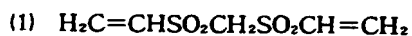
特に好ましい硬化剤としては、米国特許3868257号、同4088495号、同4134765号、同4137082号、同4161407号、特開昭49-116154号、\*

\*同49-118746号、同53-57257号、同53-666960号、同58-50535号、特公昭47-24259号、同49-13563号等に記載された、分子中に少なくとも2ヶ以上のビニルスルホニル基を有する化合物を挙

げることができる。

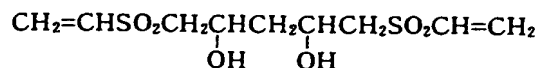
具体的な化合物例を下記に列挙する。

〔例示化合物〕

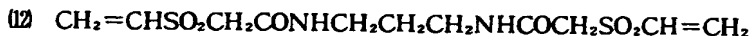
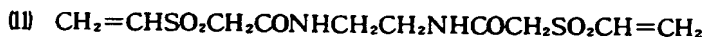
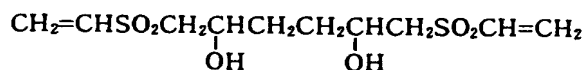


20

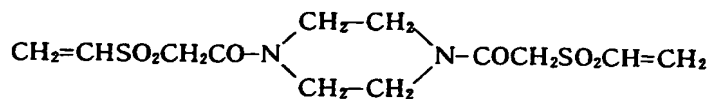
※



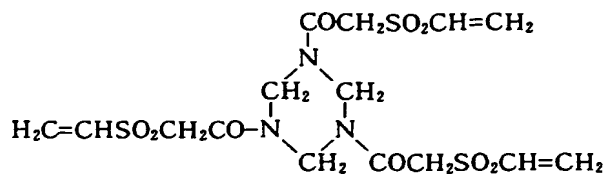
(8)



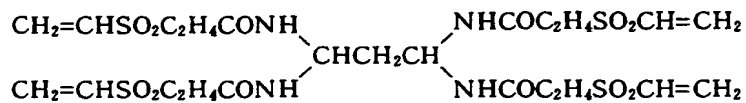
(13)



(14)

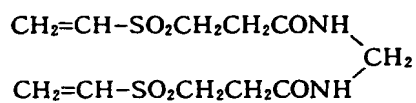


(15)

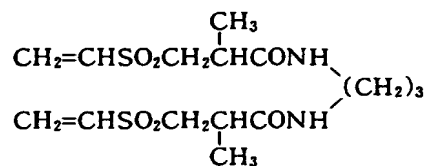


(16)

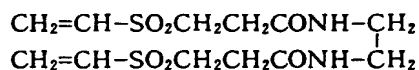
\*(19)



15

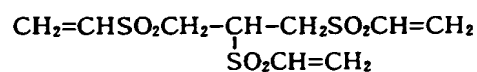


(17)

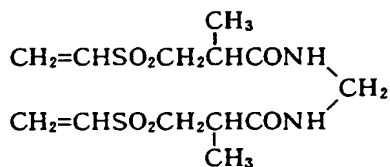


20

20

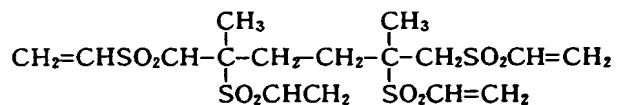


(18)

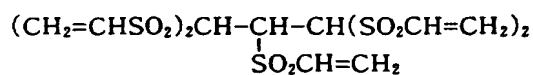


25

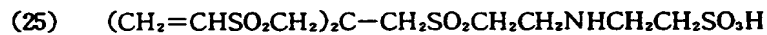
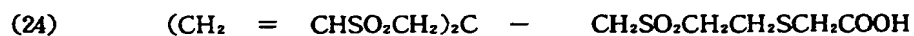
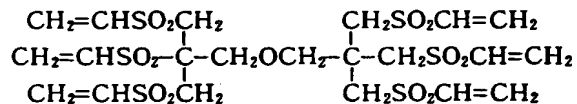
(21)



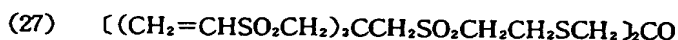
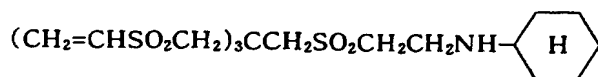
(22)



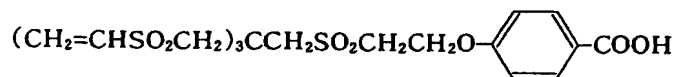
(23)



(26)

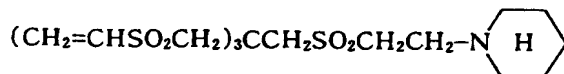


(28)

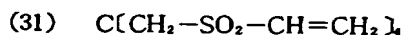
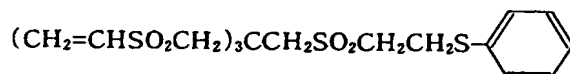


(29)

10



(30)



以上が例示化合物であるが、本発明においては、これらを単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

本発明に用いられる硬化剤は親水性バインダー 1g あたり 1~100mg、好ましくは 1~100mg、より好ましくは 5~80mg 添加される。

本発明において硬化剤は色素供与物質を含有する層の全て又は一部に含有せしめられ、例えば色素供与物質を含有する感光層（全層でも 1 層でもよい）に含有せしめてもよいし、感光層以外の中間層、保護層に含有せしめてもよい。

また本発明においては、硬化剤と共にポリヒドロキシベンゼン類、有機酸のアルカリ金属塩などの硬膜促進剤を添加してもよく、さらに本発明の硬化剤は特開昭 52-21059 号に示されるように親水性物質との部分反応物として用いてもよいし、特開昭 55-142330 号に示されるように保護コロイド剤を加えて用いてもよい。

本発明の熱現像カラー感光材料にはバインダーとしては親水性のバインダーを用いる。本発明における親水性バインダーとは、水あるいは、水と有機溶媒（水と任意に混和できる溶媒）との混合液に可溶であるものをいう。例えばゼラチン、ゼラチン誘導体の如き蛋白質、セルロース誘導体、デキストランの如きポリサツカライト、アラビアゴム等の如き天然物質および有効なポリマーとし

て、ポリビニルアセタール（好ましくはアセタール化度が 20% 以下、例えばポリビニルブチラール）、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース、ポリビニルアルコール（ケン化率が 75% 以上のものが好ましい）等が挙げられ、本発明においてはゼラチンを含有するバインダーが好ましく用いられ、特にゼラチン-ポリビニルピロリドン系、ゼラチン-ポリビニルアルコール系のものが好ましく用いられる。バインダーの量は各感光層あたり有機銀塩 1 部に対して重量比で 1/10~10、好ましくは 1/4~4 部である。

本発明に用いられる色素供与物質は熱現像により拡散性の色素を放出又は形成しうる化合物である。ここに“拡散性”とは、前記色素供与物質から放出又は形成された色素が、該色素供与物質を含有する層から積重関係にある隣接層に移動し得る性質を意味し、この移動の態様については、例えば生成された色素自体が拡散性化合物である場合には、この拡散性に基いて前述の移動が行なわれ、また他の例としては形成された色素が色素の溶剤に溶解され、または熱溶剤によつて加熱溶解されて移動が行なわれる場合等が含まれる。さらに形成された色素自体が昇華性であつて、形成された色素が昇華して隣接層へ移動する態様も含まれる。

ここで、“昇華性”とは一般に用いられている、

11

液体状態を経ることなく固体から気体に変化する性質だけでなく、固体が溶融して液体になり、この液体から更に気体に変化する性質をも含むものである。

本発明において用いられる色素供与物質は色素形成型の化合物が好ましく、例えば下記一般式(I)で表される化合物が好ましい。

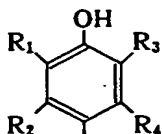
一般式(I)

A-B

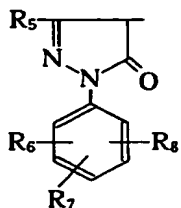
上記式において、Aは疎水性基を有するカプラー残基を表わし、例えばスルホ基、カルボキシル基、スルホンアミド基のような親水性基を有さないカプラー残基である。Bはカブリング反応に際し、カプラー残基から離脱可能な基を表わし、スルホ基、カルボキシル基、スルファモイル基を有するか、これらの親水性基で置換された基を有するものである。そして上記一般式(I)で示される特に好ましい化合物としては、本発明者等により提案された特願昭57-229671号、同58-33364号に記載された発色現像主薬の酸化体と反応して昇華性または揮発性の色素を形成し得るカプラーを挙げることができる。

これらのカプラーは、熱現像によつて形成される発色現像主薬の酸化体とカブリング反応することによつて疎水性、かつ拡散性色素を生成せしめるものであつて、例えば下記一般式(II)~(VII)で示すことができる化合物である。

一般式(II)



一般式(III)

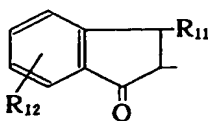


一般式(IV)

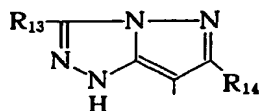


12

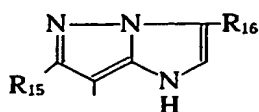
一般式(V)



一般式(VI)



一般式(VII)



式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、各々水素原子、ハロゲン原子(好ましくは塩素原子、臭素原子、沃素原子)、アルキル基(好ましくは炭素数1~24のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、ブチル、t-オクチル、n-ドデシル、n-ペンタデシル、シクロヘキシル等の基を挙げることができるが、さらにアリール基、例えばフェニル基で置換されたアルキル基としてベンジル基、フェネチル基であつてもよい)、置換もしくは非置換のアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基、トリル基、メシチル基)、アシル基(例えばアセチル基、テトラデカノイル基、ビバロイル基、置換もしくは非置換のベンゾイル基)、アルキルオキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基、p-トリルオキシカルボニル基、α-ナフトキシカルボニル基)、アルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル基)、アリールスルホニル基(例えばフェニルスルホニル基)、カルバモイル基(例えば置換もしくは非置換のアルキルカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、テトラデシルカルバモイル基、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル基、置換されてもよいフェノキシアルキルカルバモイル基、具体的には2, 4-ジ-t-フェノキシブチルニ

カルバモイル基、置換もしくは非置換のフェニカルバモイル基、具体的には2-ドデシルオキシフェニルカルバモイル基等)、置換もしくは非置換のアシルアミノ基(例えばn-ブチルアミド基、ラウリルアミド基、置換されてもよいβ-フェノキシエチルアミド基、フェノキシアセトアミド基、置換もしくは非置換のベンズアミド基、メタンスルホンアミドエチルアミド基、β-メトキシエチルアミド基)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~18のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、オクタデシルオキシ基)、スルファモイル基(例えばメチルスルファモイル基、n-ドデシルスルファモイル基、置換もしくは非置換のフェニルスルファモイル基、具体的にはドデシルフェニルスルファモイル基)、スルホニルアミノ基(例えばメチルスルホニルアミノ基、トリルスルホニルアミノ基)またはヒドロキシル基等を表わす。またR1およびR2は互いに結合して飽和または不飽和の5~6員環を形成してもよい。

またR5はアルキル基(好ましくは炭素数1~24のアルキル基、例えばメチル基、ブチル基、ヘプタデシル基)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~18のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、オクタデシルオキシ基)、アリールアミノ基(例えばアニリノ基、さらにはハロゲン原子、アルキル基、アミド基またはイミド基等の置換基で置換されたアニリノ基)、置換もしくは非置換のアルキルアミド基(例えばラウリルアミド、さらに置換されてもよいフェノキシアセトアミド、フェノキシブタンアミド基)、置換もしくは非置換のアリールアミド基(例えばベンズアミド基、さらにハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミド基等で置換されたベンズアミド基)等を表わす。

さらにR6、R7およびR8は、水素原子、ハロゲン原子(好ましくは塩素原子、臭素原子、フッ素原子)、アルキル基(好ましくは炭素数1~2のアルキル基、例えばメチル基、エチル基)、置換もしくは非置換のアルキルアミド基(例えばラウリルアミド基、置換されてもよいフェノキシアルキルアミド基、例えばアルキル置換フェノキシアセトアミド基)、置換もしくは非置換のアリールアミド基(例えばベンゾイルアミド基)等の基を表わす。

次にR9は、アルキル基(好ましくは炭素数1~8のアルキル基、例えばメチル基、ブチル基、オクチル基)、置換もしくは非置換のアリール基(例えばフェニル基、トリル基、メトキシフェニル基)等を表わす。

さらにR10は、アリールアミノ基(例えばアニリノ基、さらにハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルアミド基、アリールアミド基、イミド基等で置換されたアニリノ基)を表わす。

またR11、R12、R13、R14、R15およびR16は、前記のR1およびR2で表わされる基と同義の基を表わすものである。

前記一般式(I)においてBは、スルホ基、カルボキシル基、スルファモイル基または-J-Yで表わされる基(ここでJは2価の結合基、Yは置換もしくは非置換のアルキル基またはアリール基を表わす。更に具体的にはJが表わす2価の結

合基としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $\begin{array}{c} -OCO- \\ || \\ O \end{array}$ 、

$\begin{array}{c} -OC-NH- \\ || \\ O \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} -OC- \\ || \\ O \end{array}$ 、 $-N=N-$ 、 $-$

NHCO-、 $-NHSO_2-$ 、 $-O-SO_2-$ 等を挙げる  
ことができ、Yで表わされるアルキル基またはアリール基としては、スルホ基、カルボキシル基、スルファモイル基で置換されたアルキル基またはアリール基が好ましい。中でもさらに置換されてもよいアルキルカルバモイル基またはアリールカルバモイル基で置換されたアルキル基、あるいはカルボアルコキシ基、カルボアリールオキシ基で置換されたアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、また置換されてもよいアルキルアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールアミド基、アリールスルホンアミド基等で置換されたアリール基、置換されてもよいアルキルカルバモイル基、アルキルスルファモイル基、アリールカルバモイル基、アリールスルファモイル基、置換もしくは非置換の炭素数1~22のアルキル基で置換されたアリール基、さらには置換されてもよい炭素数1~22のアルキル基で置換されたアリール基、炭素数1~22のアルキルアミノ基で置換されたアリール基、その他ハロゲン原子、ヒ

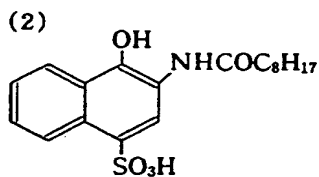
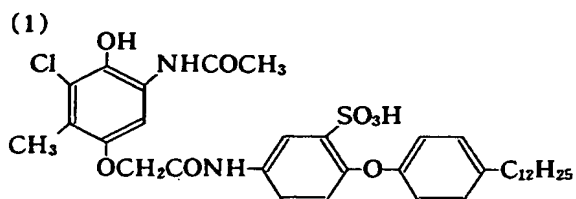
ドロキシ基、スルホ基、カルボキシル基、スルファモイル基等で置換されたアリアル基が特に好ましい。

上記に詳述された如き一般式(II)~(VII)で表わされる化合物の活性点置換基としては、カプラー分子全体を含有された層内で熱に対して不活化するためにスルホ基、カルボキシル基、スルファモイル基等を活性点置換基中に有していなければならない、さらに炭素数8以上のアルキル基、あるいは炭素数4以上のアルキル基を有するアリール基をカプラー分子内(前記のAで表わされるカプラー残基内あるいはBで表わされる活性点置換基内の何れでもよいが、上記活性点置換基内に上\*

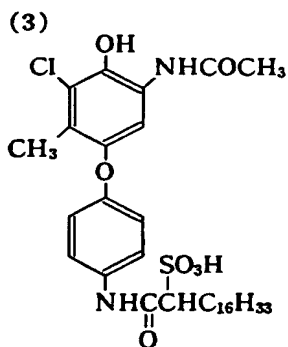
\*記のアルキル基あるいはアルキル基を置換せるアリール基を有する方が拡散性色素を形成する場合に好ましいが、一方、前記カプラー残基内に有する場合でも熱溶剤による転写は十分に可能にされる)に有するのが好ましく、発色現像主薬の酸化体とのカブリングによって親水性の活性点置換基がはずれ疎水性の色素が形成される。

以下に、本発明に用いられる一般式(I)で表わされる色素形成型の色素供与物質の代表的具体例を記載するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

〔例示化合物〕



25

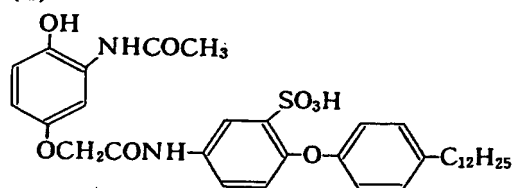


30

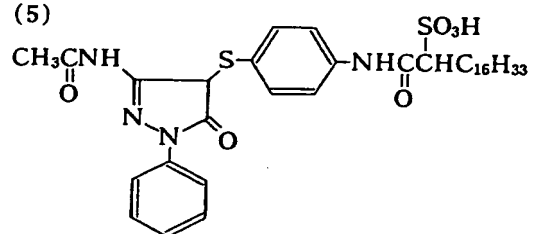
35



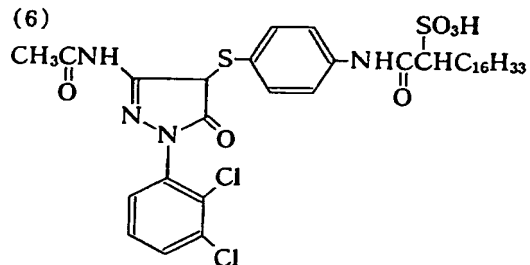
(4)



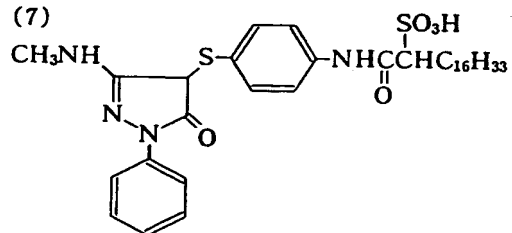
(5)



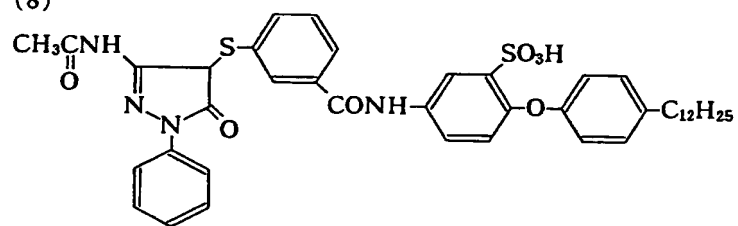
(6)



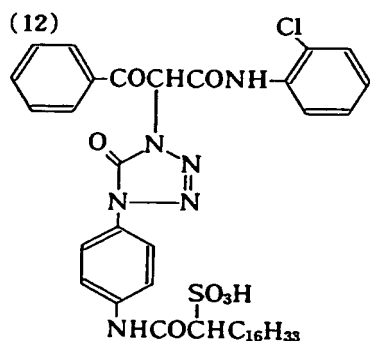
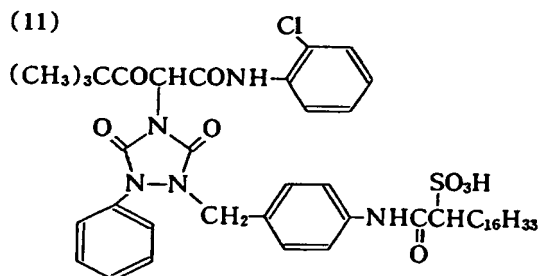
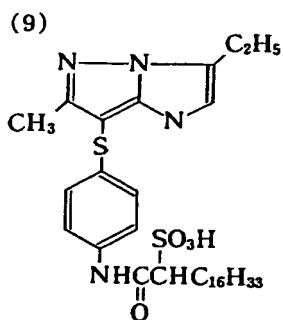
(7)



(8)



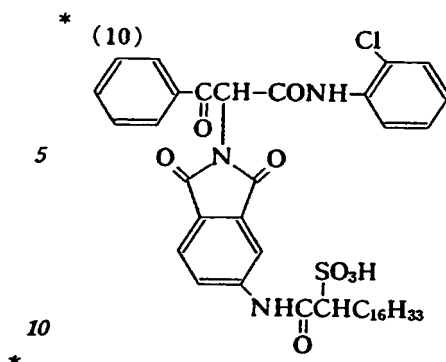
19



本発明に用いられる上記色素供与物質は熱現像感光組成、塗布条件、処理方法等により異なるが、大体有機銀塩 1 モルに対して 0.01 モル～10 モルの範囲で用いられ、好ましくは 0.1 モル～2.0 モルである。

本発明に用いられる色素供与物質を熱現像カラー感光材料の熱現像感光層中に含有せしめるには、例えばカプラーの分散法に関する米国特許第 2322027 号に記載されているように高沸点溶媒に溶解して含有させることができる。さらに上記の如き分散方法において上記高沸点溶媒に必要なに応じて低沸点溶媒を併用して色素供与物質を溶解し

20



て熱現像感光層に含有させることもできる。

上記の高沸点溶媒としては、例えばジ-*n*-ブチルフタレート、トリクレジルホスフェート、ジ-*n*-オクチルフタレート、*n*-ノニルフェノール等があり、また低沸点溶媒としては、例えば酢酸メチル、プロピオン酸ブチル、シクロヘキサノール、ジエチレングリコールモノアセテートなどが知られている。これらの溶媒は単独で用いても、混合して用いてもよく、このように溶媒に溶解された色素供与物質は、アルキルベンゼンスルホン酸およびアルキルナフタレンスルホン酸の如きアニオン系界面活性剤および／またはソルビタンモノラウリン酸エステル等の如きノニオン系界面活性剤を含むゼラチン等の親水性バインダーを含有する水溶液と混合し、コロイドミルまたは超音波分散装置等で乳化分散し、熱現像感光層に添加せしめることができる。

上記高沸点溶媒は、色素供与物質を完全に溶解せしめる量で用いられるが、好ましくは色素供与物質 1 部に対して 0.05～100 部の範囲で用いることができる。

上記以外の好ましい分散方法としてはフィッシャー分散がある。該フィッシャー分散とは、同一

分子中に親水性成分と疎水性成分とを有する色素供与物質をアルカリ水溶液に溶解、分散することをいう。この溶解、分散にあたり、水と相溶性を有する有機溶媒を添加したり、加熱、攪拌（ホモジナイザー、超音波分散など）したり、あるいは界面活性剤の助けをかりるなどしてもよい。アルカリ水溶液のアルカリとしては、無機塩基、水と相溶性のある有機塩基を用いることができ、色素供与物質を溶解、分散した後、必要に応じてpHを調整することもできる。この場合のpH調整剤には水と相溶性のある有機又は無機酸を用いることができる。分散助剤としての界面活性剤は、アニオン系、ノニオン系活性剤等で良いが、アニオン系活性剤が好ましい。

なお上記フィツシャー分散は、アグフアー分散と呼ばれることもあり、英国特許45555号、同465823号、同29897号等に記載されている技術内容を参考にすることができる。

本発明の熱現像感光層には前記の色素供与物質の他に感光性ハロゲン化銀を含有する。

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀、沃化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀またはこれらの混合物等があげられる。該感光性ハロゲン化銀は、写真技術分野で公知のシングルジェット法やダブルジェット法等の任意の方法で調製することができるが、本発明に於いては通常ハロゲン化銀ゼラチン乳剤の調製方法に従って調製した感光性ハロゲン化銀乳剤が好ましい結果を与える。

該感光性ハロゲン化銀乳剤は、写真技術分野で公知の任意の方法で化学的に増感しても良い。かかる増感法としては、金増感、イオウ増感、金-イオウ増感、還元増感等各種の方法があげられる。

上記感光性乳剤中のハロゲン化銀は、粗粒子であつても微粒子であつても良いが、好ましい粒子サイズは、その径が約 $1.5\mu\text{m}$ ～約 $0.001\mu\text{m}$ であり、さらに好しくは約 $0.5\mu\text{m}$ ～約 $0.01\mu\text{m}$ である。

上記のように調製された感光性ハロゲン化銀乳剤を本発明の感光材料の構成層である熱現像性感光層に最も好ましく適用することができる。

本発明において、他の感光性ハロゲン化銀の調製法として、感光性銀塩形成成分を有機銀塩と共

存させ、有機銀塩の一部に感光性ハロゲン化銀を形成させることもできる。この調製法に用いられる感光性銀塩形成成分としては、無機ハロゲン化物、例えば $\text{MX}_n$ で表わされるハロゲン化物（ここで、MはH原子、 $\text{NH}_4$ 基または金属原子を表わし、XはCl、BrまたはI、nはMがH原子または $\text{NH}_4$ 基の時は1、Mが金属原子の時は、その原子価を示す。金属原子としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、銅、金、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、水銀、アルミニウム、インジウム、ランタン、ルテニウム、タリウム、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、ビスマス、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、セリウム等があげられる。）、含ハロゲン金属錯体（例えば $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{K}_2\text{PtBr}_6$ 、 $\text{HAuCl}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{RhBr}_6$ 等）、オニウムハライド（例えばテトラメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルフエニルアンモニウムブロマイド、セチルエチルジメチルアンモニウムブロマイド、3-メチルチアゾリウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイドのような4級アンモニウムハライド、テトラエチルフォスフォニウムブロマイドのような4級フォスフォニウムハライド、ベンジルエチルメチルブロマイド、1-エチルチアゾリウムブロマイドのような3級スルホニウムハライド等）、ハロゲン化炭化水素（例えばヨードホルム、プロモホルム四臭化炭素、2-ブロム-2-メチルプロパン等）、N-ハロゲン化合物（N-クロロコハク酸イミド、N-プロムコハク酸イミド、N-プロムフタル酸イミド、N-プロムアセトアミド、N-ヨードコハク酸イミド、N-プロムフタラジノン、N-クロロフタラジノン、N-プロモアセトアニリド、N、N-ジプロモベンゼンスルホンアミド、N-プロモ-N-メチルベンゼンスルホンアミド、1, 3-ジプロモ-4, 4-ジメチルヒダントイン等）、その他の含ハロゲン化合物（例えば塩化トリフェニルメチル、臭化トリフェニルメチル、2-ブロム酪酸、2-ブロムエタノール等）などをあげる

ことができる。

これら感光性ハロゲン化銀および感光性銀塩形成成分は、種々の方法において組合せて使用でき、使用量は有機銀塩 1 モルに対して 0.001 モル～1.0 モルであり、好ましくは 0.01 モル～0.3 モルである。

また、本発明の熱現像カラー感光材料は 3 原色法カラーに適用するときには青色光、緑色光、赤色光に感光性を有する各層、すなわち熱現像青感光層、熱現像緑感光層、熱現像赤感光層として多層構成とされるが、その各々用いられる青感性ハロゲン化銀乳剤、緑感性ハロゲン化銀乳剤、赤感性ハロゲン化銀乳剤は、前記ハロゲン化銀乳剤に各種の分光増感色素を加えることによって得ることができる。

本発明に用いられる代表的な分光増感色素としては、例えばシアニン、メロシアニン、コンプレックス（3 核又は 4 核の）シアニン、ホロボラーシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール等が挙げられる。シアニン類の色素のうちでチアゾリン、オキサゾリン、ピロリン、ピリジンオキサゾール、チアゾール、セレナゾール、イミダゾールの様な塩基性核を有するものが、より好ましい。この様な核にはアルキル基、アルキレン基、ヒドロキシアルキル基、スルホアルキル基、カルボキシアルキル基、アミノアルキル基または縮合炭素環式または複素環式環を作る事の出来るエナミン基を有していてもよい。また対称形でも非対称形でもよく、またメチン鎖、ポリメチン鎖にアルキル基、フェニル基、エナミン基、ヘテロ環置換基を有していてもよい。

メロシアニン色素は上記塩基性核の他に例えばチオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリジンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリンチオン核、マロノニトリル核、ピラゾロン核の様な酸性核を有していてもよい。これらの酸性核は更にアルキル基、アルキレン基、フェニル基、カルボキシアルキル基、スルホアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルキルアミン基又はヘテロ環式核で置換されていてもよい。又必要ならばこれらの色素を組合せて使用してもよい。更にアスコルビン酸誘導体、アザインデンカドミウム塩、有機スルホン酸等例えば米国特許第 2933390 号、同

第 2937089 号の明細書等に記載されている様な可視光を吸収しない超増感性添加剤を併用することが出来る。

これら色素の添加量はハロゲン化銀またはハロゲン化銀形成成分 1 モル当り  $1 \times 10^{-4}$  モル～1 モルである。更に好ましくは、 $1 \times 10^{-4}$  モル～ $1 \times 10^{-1}$  モルである。

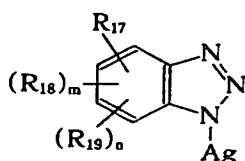
本発明の熱現像カラー感光材料に用いられる有機銀塩としては、特公昭 43-4924 号、同 44-26582 号、同 45-18416 号、同 45-12700 号、同 45-22185 号および特開昭 49-52626 号、同 52-31728 号、同 52-13731 号、同 52-141222 号、同 53-36224 号、同 53-37610 号各公報、米国特許第 3330633 号、同第 4168980 号等の明細書に記載されている脂肪族カルボン酸の銀塩、例えばラウリン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、ステアリン酸銀、アラキドン酸銀、ベヘン酸銀等、また芳香族カルボン酸銀、例えば安息香酸銀、フタル酸銀等、またイミノ基を有する銀塩、例えばベンゾトリアゾール銀、サツカリン銀、フタラジノン銀、フタルイミド銀等、メルカプト基またはチオン基を有する化合物の銀塩、例えば 2-メルカプトベンゾオキサゾール銀、メルカプトオキサジアゾール銀、メルカプトベンゾチアゾール銀、2-メルカプトベンゾイミダゾール銀、3-メルカプトフェニル 1, 2, 4-トリアゾール銀、またその他として 4-ヒドロキシー 6-メチル 1, 3, 3a, 7-テトラザインデン銀、5-メチル 7-ヒドロキシー 1, 2, 3, 4, 6-ペンタザインデン銀等があげられる。

また RD16966、同 16907、英国特許第 1590956 号、同第 1590957 号明細書に記載の様な銀化合物を用いることもできる。中でも例えばベンゾトリアゾール銀の銀塩の様なイミノ基を有する銀塩が好ましく、ベンゾトリアゾールの銀塩としては、例えばメチルベンゾトリアゾール銀のようなアルキル置換ベンゾトリアゾール銀、例えばブロムベンゾトリアゾール銀、クロルベンゾトリアゾール銀のようなハロゲン置換ベンゾトリアゾール銀、例えば 5-アセトアミドベンゾトリアゾール銀のようなアミド置換ベンゾトリアゾール銀、また英国特許第 1590956 号、同第 1590957 号各明細書に記載の化合物、例えば N-(6-クロロ 4-N-(3, 5-ジクロロ 4-ヒドロキシフェニ

ル) イミノ-1-オキソ-5-メチル-2, 5-シクロヘキサジエン-2-イル]-5-カルバモイルベンゾトリアゾール銀塩、2-ベンゾトリアゾール-5-イルアゾ-4-メトキシ-1-ナフトール銀塩、1-ベンゾトリアゾール-5-イルアゾ-2-ナフトール銀塩、N-ベンゾトリアゾール-5-イル-4-(4-ジメチルアミノフェニルアゾ) ベンゾアミド銀塩等があげられる。

また下記一般式 (Ⅷ) で表わされるニトロベンゾトリアゾール類および下記一般式 (IX) で表わされるベンゾトリアゾール類が有利に使用できる。

一般式 (Ⅷ)

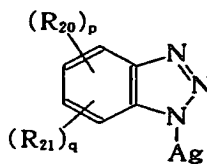


式中、 $R_{17}$  はニトロ基を表わし、 $R_{18}$  および  $R_{19}$  は同一でも異なつていてもよく、各々ハロゲン原子 (例えば塩素、臭素、沃素)、ヒドロキシ基、スルホ基もしくはその塩 (例えばナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩)、カルボキシ基もしくはその塩 (例えばナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩)、ニトロ塩、シアノ基、またはそれぞれ置換基を有してもよいカルバモイル基、スルファモイル基、アルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基)、アルコキシ基 (例えばメトキシ基、エトキシ基)、アリール基 (例えばフェニル基) もしくはアミノ基を表わし、 $m$  は 0、1 または 2、 $n$  は 0 または 1 を表わす。また前記カルバモイル基の置換基としては、例えばメチル基、エチル基、アセチル基等をあげることができ、スルファモイル基の置換基としては、例えばメチル基、エチル基、アセチル基等をあげることができ、アルキル基の置換基としては、例えばカルボキシ基、エトキシカルボニル基等を、アリール基の置換基としては、例えばスルホ基、ニトロ基等を、アルコキシ基の置換基としては、例えばカルボキシ基、エトキシカルボニル基を、およびアミノ基の置換基としては、例えばアセチル基、メタンスルホニル基、ヒドロキシ基を各々あげることができる。

前記一般式 (Ⅷ) で表わされる化合物は少なくとも一つのニトロ基を有するベンゾトリアゾール誘導体の銀塩であり、その具体例としては以下の化合物をあげることができる。

5 例えば 4-ニトロベンゾトリアゾール銀、5-ニトロベンゾトリアゾール銀、5-ニトロ-6-クロルベンゾトリアゾール銀、5-ニトロ-6-メチルベンゾトリアゾール銀、5-ニトロ-6-メトキシベンゾトリアゾール銀、5-ニトロ-7-フエニルベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-5-ニトロベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-7-ニトロベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-5, 7-ジニトロベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-5-ニトロ-6-クロルベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-5-ニトロ-6-メチルベンゾトリアゾール銀、4-スルホ-6-ニトロベンゾトリアゾール銀、4-カルボキシ-6-ニトロベンゾトリアゾール銀、5-カルボキシ-6-ニトロベンゾトリアゾール銀、4-カルバモイル-6-ニトロベンゾトリアゾール銀、4-スルファモイル-6-ニトロベンゾトリアゾール銀、5-カルボキシメチル-6-ニトロベンゾトリアゾール銀、5-ヒドロキシカルボニルメトキシ-6-ニトロベンゾトリアゾール銀、5-ニトロ-7-シアノベンゾトリアゾール銀、5-アミノ-6-ニトロベンゾトリアゾール銀、5-ニトロ-7-(p-ニトロフエニル) ベンゾトリアゾール銀、5, 7-ジニトロ-6-メチルベンゾトリアゾール銀、5, 7-ジニトロ-6-クロルベンゾトリアゾール銀、5, 7-ジニトロ-6-メトキシベンゾトリアゾール銀などをあげることができる。

一般式 (IX)



式中、 $R_{20}$  はヒドロキシ基、スルホ基もしくはその塩 (例えばナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩)、カルボキシ基もしくはその塩 (例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩)、置換基を有してもよいカルバモイル基およ

び置換基を有してもよいスルファモイル基を表わし、 $R_{21}$ はハロゲン原子（例えば塩素、臭素、沃素）、ヒドロキシ基、スルホ基もしくはその塩（例えばナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）、カルボキシ基もしくはその塩（例えばナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）、ニトロ塩、シアノ基、またはそれぞれ置換基を有してもよいアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基）、アリール基（例えばフェニル基）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基）もしくはアミノ基を表わし、 $p$ は1または2、 $q$ は0~2の整数を表わす。

また、前記 $R_{20}$ におけるカルバモイル基の置換基としては、例えばメチル基、エチル基、アセチル基等をあげることができ、スルファモイル基の置換基としては、例えばメチル基、エチル基、アセチル基等をあげることができる。さらに前記 $R_{21}$ におけるアルキル基の置換基としては、例えばカルボキシ基、エトキシカルボニル基等を、アリール基の置換基としては、例えばスルホ基、ニトロ基等を、アルコキシ基の置換基としては、例えばカルボキシ基、エトキシカルボニル基等を、およびアミノ基の置換基としては、例えばアセチル基、メタンスルホニル基、ヒドロキシ基等を各々あげることができる。

前記一般式 (IX) で表わされる有機銀塩の具体例としては以下の化合物をあげることができる。

例えば 4-ヒドロキシベンゾトリアゾール銀、5-ヒドロキシベンゾトリアゾール銀、4-スルホベンゾトリアゾール銀、5-スルホベンゾトリアゾール銀、ベンゾトリアゾール銀-4-スルホン酸ナトリウム、ベンゾトリアゾール銀-5-スルホン酸ナトリウム、ベンゾトリアゾール銀-4-スルホン酸カリウム、ベンゾトリアゾール銀-5-スルホン酸カリウム、ベンゾトリアゾール銀-4-スルホン酸アンモニウム、ベンゾトリアゾール銀-5-スルホン酸アンモニウム、4-カルボキシベンゾトリアゾール銀、5-カルボキシベンゾトリアゾール銀、ベンゾトリアゾール銀-4-カルボン酸ナトリウム、ベンゾトリアゾール銀-5-カルボン酸ナトリウム、ベンゾトリアゾール銀-4-カルボン酸カリウム、ベンゾトリアゾール銀-5-カルボン酸カリウム、ベンゾトリアゾール銀-4-カルボン酸アンモニウム、ベンゾ

トリアゾール銀-5-カルボン酸アンモニウム、5-カルバモイルベンゾトリアゾール銀、4-スルファモイルベンゾトリアゾール銀、5-カルボキシ-6-ヒドロキシベンゾトリアゾール銀、5-カルボキシ-7-スルホベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-5-スルホベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-7-スルホベンゾトリアゾール銀、5, 6-ジカルボキシベンゾトリアゾール銀、4, 6-ジヒドロキシベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-5-クロルベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-5-メチルベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-5-メトキシベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-5-ニトロベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-5-シアノベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-5-アミノベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-5-アセトアミドベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-5-ベンゼンスルホンアミドベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-5-ヒドロキシカルボニルメトキシベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-5-エトキシカルボニルメトキシベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-5-カルボキシメチルベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-5-エトキシカルボニルメチルベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-5-フェニルベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-5-( $p$ -ニトロフェニル)ベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-5-( $p$ -スルホフェニル)ベンゾトリアゾール銀、4-スルホ-5-クロルベンゾトリアゾール銀、4-スルホ-5-メチルベンゾトリアゾール銀、4-スルホ-5-メトキシベンゾトリアゾール銀、4-スルホ-5-シアノベンゾトリアゾール銀、4-スルホ-5-アミノベンゾトリアゾール銀、4-スルホ-5-アセトアミドベンゾトリアゾール銀、4-スルホ-5-ベンゼンスルホンアミドベンゾトリアゾール銀、4-スルホ-5-ヒドロキシカルボニルメトキシベンゾトリアゾール銀、4-スルホ-5-エトキシカルボニルメトキシベンゾトリアゾール銀、4-ヒドロキシ-5-カルボキシベンゾトリアゾール銀、4-スルホ-5-カルボキシメチルベンゾトリアゾール銀、4-スルホ-5-エトキシカルボニルメチルベンゾトリアゾール銀、4-スルホ-5-フェニルベンゾトリアゾール銀、4-スル

ホ-5-(p-ニトロフェニル)ベンゾトリアゾール銀、4-スルホ-5-(p-スルホフェニル)ベンゾトリアゾール銀、4-スルホ-5-メトキシ-6-クロルベンゾトリアゾール銀、4-スルホ-5-クロル-6-カルボキシベンゾトリアゾール銀、4-カルボキシ-5-クロルベンゾトリアゾール銀、4-カルボキシ-5-メチルベンゾトリアゾール銀、4-カルボキシ-5-ニトロベンゾトリアゾール銀、4-カルボキシ-5-アミノベンゾトリアゾール銀、4-カルボキシ-5-メトキシベンゾトリアゾール銀、4-カルボキシ-5-アセトアミドベンゾトリアゾール銀、4-カルボキシ-5-エトキシカルボニルメトキシベンゾトリアゾール銀、4-カルボキシ-5-カルボキシメチルベンゾトリアゾール銀、4-カルボキシ-5-フェニルベンゾトリアゾール銀、4-カルボキシ-5-(p-ニトロフェニル)ベンゾトリアゾール銀、4-カルボキシ-5-メチル-7-スルホベンゾトリアゾール銀などをあげることができる。これらの化合物は単独で用いても、2種類以上を組合せて用いてもよい。

本発明に用いられる有機銀塩の調製法については後に述べるが、該有機銀塩は単離したものを適当な手段によりバインダー中に分散して使用に供してもよいし、また適当なバインダー中で銀塩を調製し、単離せずにそのまま使用に供してもよい。

該有機銀塩の使用量は、支持体1m<sup>2</sup>当り0.05g〜10.0gであり、好ましくは0.2g〜2.0gである。

また、本発明の熱現像カラー感光材料に用いられる還元剤としては、例えば米国特許第3531286号、同第3761270号、同第3764328号各明細書、またRD12146、RD15108、RD15127および特開昭56-27132号公報等に記載のp-フェニレンジアミン系およびp-アミノフェノール系現像主薬、フオスフォアミドフェノール系およびスルホンアミドフェノール系現像主薬、またヒドラゾン型発色現像主薬等の公知の発色現像主薬またはそのプリカーサーがあげられるが、特に好ましいのは特開昭56-146133号、および本出願人による特願昭57-225928号に記載のp-(N,N-ジアルキルアミノフェニル)スルファミン酸現像主薬である。

これら還元剤は単独、或いは2種以上組合せて

用いることもできる。還元剤の使用量は、使用される有機酸銀塩の種類、感光性銀塩の種類およびその他の添加剤の種類などに依存するが、通常は有機銀塩1モルに対して0.05モル〜10モルの範囲であり、好ましくは0.1モル〜3モルである。

本発明の熱現像カラー感光材料には、上記各成分以外に必要なに応じ各種添加剤を添加することができる。例えば現像促進剤としては、米国特許第3220840号、同第3531285号、同第4012260号、同第4060420号、同第4088496号、同第4207392号各明細書またはRD15733、同15734、同15776等に記載されたアルカリ放出剤、特公昭45-12700号記載の有機酸、米国特許第3667959号記載の-CO-、-SO<sub>2</sub>-、-SO-基を有する非水性極性溶媒化合物、米国特許第3438776号記載のメルトフォーマー、米国特許第3666477号、特開昭51-19525号に記載のポリアルキレングリコール類等がある。また色調剤としては、例えば特開昭46-4928号、同46-6077号、同49-5019号、同49-5020号、同49-91215号、同49-107727号、同50-2524号、同50-67132号、同50-67641号、同50-114217号、同52-33722号、同52-99813号、同53-1020号、同53-55115号、同53-76020号、同53-125014号、同54-156523号、同54-156524号、同54-156525号、同54-156526号、同55-4060号、同55-4061号、同55-32015号等の公報ならびに西独特許第2140406号、同第2147063号、同第2220618号、米国特許第3080254号、同第3847612号、同第3782941号、同第3994732号、同第4123282号、同第4201582号等の各明細書に記載されている化合物であるフタラジノン、フタルイシド、ピラズロン、キナゾリノン、N-ヒドロキシナフタルイミド、ベンツオキサジン、ナフトオキサジンジオン、2,3-ジヒドロフタラジンジオン、2,3-ジヒドロ-1,3-オキサジン-2,4-ジオン、オキシピリジン、アミノピリジン、ヒドロキシキノリン、アミノキノリン、イソカルボスチリル、スルホンアミド、2H-1,3-ベンゾチアジン-2,4-(3H)ジオン、ベンゾトリアジン、メルカプトトリアゾール、ジメルカプトテトラザペンタレン、フタル酸、ナフタル酸、フタルアミン酸等があり、これらの1つまたは2以上とイミダゾール化合物との混合物またはフタル酸、ナフタル酸等の酸または酸無水物の少

なくとも1つおよびフタラジン化合物の混合物、さらにはフタラジンとマレイン酸、イタコン酸、キノリン酸、ゲンチジン酸等の組合せ等をあげることができる。また本出願人による特願昭57-73215号、同57-76838号明細書に記載された、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール類、3-アシルアミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール類も有効である。

またさらにカブリ防止剤としては、例えば特公昭47-11113号、特開昭49-90118号、同49-10724号、同49-97613号、同50-101019号、同49-130720号、同50-123331号、同51-47419号、同51-57435号、同51-78227号、同51-104338号、同53-19825号、同53-20923号、同51-50725号、同51-3223号、同51-42529号、同51-81124号、同54-51821号、同55-93149号等の公報、ならびに英国特許第1455271号、米国特許第3885968号、同第3700457号、同第4137079号、同第4138265号、西独特許第2617907号等の各明細書に記載されている化合物である第2水銀塩、或いは酸化剤（例えばN-ハロゲノアセトアミド、N-ハロゲノコハク酸イミド、過塩素酸およびその塩類、無機過酸化物、過硫酸塩等）、或いは酸およびその塩（例えばスルフィン酸、ラウリン酸リチウム、ロジン、ジテルペン酸、チオスルホン酸等）、或いはイオウ含有化合物（例えばメルカプト化合物放出性化合物、チオウラシル、ジスルフィド、イオウ単体、メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、チアゾリンチオン、ポリスルフィド化合物等）、その他、オキサゾリン、1, 2, 4-トリアゾール、フタルイミド等の化合物があげられる。

また安定剤として特に処理後のプリントアウト防止剤を同時に用いてもよく、例えば特開昭48-45228号、同50-119624号、同50-120328号、同53-46020号公報等に記載のハロゲン化炭化水素類、具体的にはテトラブロムブタン、トリブロムエタノール、2-ブロモ-2-トリルアセトアミド、2-ブロモ-2-トリルスルホニルアセトアミド、2-トリブロモメチルスルホニルベンゾチアゾール、2, 4-ビス（トリブロモメチル）-6-メチルトリアジンなどがあげられる。

また特公昭46-5393号、特開昭50-54329号、同50-77034号各公報記載のように含イオウ化合

物を用いて後処理を行なつてもよい。

さらには、米国特許第3301678号、同第3506444号、同第3824103号、同第3844788号各明細書に記載のイソチウロニウム系スタビライザープリカーサー、また米国特許第3669670号、同第4012260号、同第4060420号明細書等に記載されたアクチベータースタビライザープレカーサー等を含有してもよい。

本発明の熱現像カラー感光材料には、さらに上記成分以外に必要なに応じて、分光増感染料、ハレーション防止染料、蛍光増白剤、帯電防止剤、可塑剤、延展剤等各種の添加剤、塗布助剤等が添加される。

本発明の前記各成分を含む層およびその他の層は広範囲の各種支持体上に塗布される。本発明に使用される支持体としては、セルロースナイトレートフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリビニルアセタールフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム等のプラスチックフィルムおよびガラス、紙、アルミニウム等の金属等があげられる。またバライタ紙、レジンコーティド紙、耐水性紙も用いることができる。

本発明に係る熱現像カラー感光材料には感光層以外にも上塗りポリマー層、下塗り層、パツキング層、中間層、或いはフィルター層等各種の層を目的に応じて設けることができる。

該熱現像カラー感光材料は画像様露光および熱処理によつて色素画像を形成することができるが色素画像のための画像受像層へ、例えばメタノールの様な溶剤また熱で熔融する、例えばメチルアンセートの様な熱溶剤を用いて熱転写してやることことができる。また英国特許第1590957号明細書に記載の様な熱転写方式を用いることも可能である。

本発明の感光材料（以下、本発明の感光要素という。）は、画像様露光した後、熱現像することによつて、熱転写性色素の像様分布を該色素供与物質から形成させ、該像様分布の少なくとも一部を、本発明の感光材料と積重関係にある受像層に熱転写するカラー熱拡散転写方法に適用された場合、受像層に形成される画像濃度が改良された高い濃度の画像を与える。

受像層は、熱現像により放出乃至形成された色



素を受容する機能を有すればよく、色素拡散転写型感光材料に用いられる媒染剤や特開昭57-207250号等に記載されたガラス転移温度が40℃以上250℃以下の耐熱性有機高分子物質で形成されることが好ましい。

前記媒染剤の具体的な例としては、含窒素二級、三級アミン類、含窒素複素環化合物、これらの四級カチオン性化合物、米国特許第2548564号、同2484430号、同3148061号、同3756814号に開示されているビニルピリジンポリマーおよびビニルピリジニウムカチオンポリマー、米国特許第2675316号に開示されているジアルキルアミノ基を含むポリマー、米国特許第2882156号に開示されているアミノグアニジン誘導体、米国特許第3625694号、同3859096号、英国特許第1277453号、同2011012号に開示されているゼラチンなどと架橋可能な媒染剤、米国特許第3958995号、同2721852号、同2798063号に開示されている水性ゾル型媒染剤、特開昭50-61228号に開示されている水不溶性媒染剤、米国特許第3788855号、西独特許出願 (OLS) 第2843320号、特開昭53-30328号、同52-155528号、同53-125号、同53-1024号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、米国特許第3642482号、同3488706号、同3557066号、同3271147号、同3271148号、特公昭55-29418号、同56-36414号、同57-12139号、RD12045(1974年)に開示されている各種媒染剤をあげることができる。

特に有用な媒染剤はアンモニウム塩を含むポリマーで、米国特許第3709690号に記載されている。例えばアンモニウム塩を含むポリマーとしては、ポリスチレン- $\text{CO-N, N, N}$ -トリ- $n$ -ヘキシル- $N$ -ビニルベンジルアンモニウムクロライドで、スチレンとビニルベンジルアンモニウムクロライドの比率は、1:4~4:1、好ましくは1:1である。

典型的な色素拡散転写用の受像層はアンモニウム塩を含むポリマーをゼラチンと混合して支持体上に塗布することにより得られる。色素の熱現像感光層から受像層への転写には、転写溶媒を用いることができる。この転写溶媒には、メタノール、酢酸エチル、ジイソブチルケトン等の低沸点溶媒およびトリ- $n$ -クレジルホスフェート、トリ- $n$ -ノニルホスフェート、ジ- $n$ -ブチルフ

タレート等の高沸点溶媒を用い、高沸点溶媒の場合には、適当な乳化剤を用いてゼラチン中に乳化し受像層に添加することができる。

前記耐熱性有機高分子物質の例としては、分子量2000~85000のポリスチレン、炭素数4以下の置換基をもつポリスチレン誘導体、ポリビニルシクロヘキサン、ポリジビニルベンゼン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカルバゾル、ポリアリルベンゼン、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマールおよびポリビニルブチラールなどのポリアセタール類、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、ポリ三塩化ふつ化エチレン、ポリアクロニトリル、ポリ- $N, N$ -ジメチルアリルアミド、 $p$ -シアノフェニル基、ペンタクロロフェニル基および2, 4-ジクロロフェニル基をもつポリアクリレート、ポリアクリルクロロアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリプロピルメタクリレート、ポリイソプロピルメタクリレート、ポリイソブチルメタクリレート、ポリ- $tert$ -ブチルメタクリレート、ポリシクロヘキシルメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリ-2-シアノエチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル類、ポリスルホン、ビスフェノールAポリカーボネート等のポリカーボネート類、ポリアンヒドライド、ポリアミド類並びにセルロースアセテート類、があげられる。また、Polymer Handbook 2nd ed.(J. Brandrup, E. H. Immergut 編) John Wiley & Sons出版、に記載されているガラス転移温度40℃以下の合成ポリマーを有用である。これらの高分子物質は、単独で用いられても、また複数以上を組み合わせて共重合体として用いてもよい。

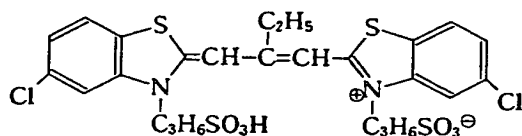
特に有用なポリマーとしては、トリアセテート、ジアセテートなどのセルロースアセテート、ヘプタメチレンジアミンとのテレフタル酸、フルオレンジプロピルアミンとアジピン酸、ヘキサメチレンジアミンとジフエン酸、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸などの組み合わせによるポリアミド、ジエチレングリコールとジフェニルカルボン酸、ビス- $p$ -カルボキシフェノキシブタンとエチレングリコールなどの組み合わせによるポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートがあげられる。これらのポリマーは改質

されたものであつてもよい。たとえば、シクロヘキサジメタノール、イソフタル酸、メトキシポリエチレングリコール、1, 2-ジカルボメトキシ-4-ベンゼンスルホン酸などを改質剤として用いたポリエチレンテレフタレートも有効である。上記のポリマーは適当な溶剤に溶かして支持体上に塗布して受像層とするか、あるいは上記ポリマーより成るフィルム状受像層を支持体にラミネートとして用いられるか、または支持体上に塗布することなく、上記ポリマーより成る部材（例えばフィルム）単独で受像層を構成すること（受像層・支持体兼用型）もできる。

さらに受像層としては透明支持体上の受像層の上にゼラチン分散した二酸化チタン等を含む不透明化層（反射性層）を設けて構成することもできる。この不透明化層は、転写色画像を受像層の透明支持体側から見ることにより反射型の色像が得られる。

#### 〔発明の効果〕

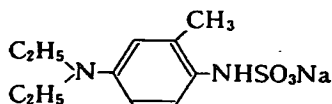
本発明によれば、後述の実施例からも明らかなように親水性色素供与物質の拡散を防止し色濁りを低下させる効果を有する。また本発明により色素の転写性も向上したが、これは硬化剤の含有によりバインダーを架橋することにより色素との相互作用を減少せしめたことによるものと推定される。なお、本発明では、写真構成層の耐傷性向上\*



#### ③ 有機銀塩（銀に換算して0.6 g/m<sup>2</sup>）

ポリ（4-ビニルピロリドン）水溶液中において4-スルホベンゾトリアゾールと硝酸銀を等モル反応させ、終了後水酸化ナトリウムを加えてpH6.0にしたもの。

#### ④ 還元剤（0.8 g/m<sup>2</sup>）



#### ⑤ 色素供与化合物（1.1 g/m<sup>2</sup>）

例示化合物(2)

#### ⑥ 親水性バインダー（4 g/m<sup>2</sup>）

\*等に硬化がある。

#### 〔実施例〕

以下に本発明の実施例を示すが、本発明の実施態様は、これに限られるものではない。なお、以下において「部」とは特に断わりのない限り「重量部」を示す。

#### 実施例 1

下記、支持体①上に感光性ハロゲン化銀②、②'、有機銀塩③、還元剤④、色素供与物質⑤、⑤'、親水性バインダー⑥、硬化剤⑦、熱溶剤⑧、界面活性剤⑨、現像促進剤⑩を含有する層を設けて、拡散転写型多層式現像カラー感光要素の試料を作った。

#### ① 支持体

厚さ10μmの透明ポリエチレンテレフタレートフィルムに写真用下引加工を施したもの。

#### ＜第1層＞

#### ② 感光性ハロゲン化銀（銀に換算して0.18 g/m<sup>2</sup>）

ゼラチン中で形成させた、平均粒径0.1μmの沃臭化銀（ハロゲンモル比Br：I = 97：3）をイオウ増感し、下記シアニン色素(A)および4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン、1-フェニル-5-メルカプトデトラゾールを加えたもの。

シアニン色素(A)

ゼラチン 3部および有機銀塩③に含有されるポリ（4-ビニルピロリドン）7部を混合したもの。

#### ⑦ 硬化剤

テトラ（ビニルスルホニルメチル）メタン4部とタウリン3部とを反応させ、さらに特開昭55-142330号に示される方法により水溶液としたもの〔テトラ（ビニルスルホニルメチル）メタンに換算して8 mg/m<sup>2</sup>〕。

#### ⑧ 熱溶剤

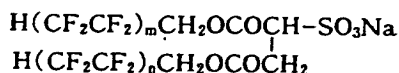
ポリエチレングリコール300(東京化成)

1.0 g/m<sup>2</sup>

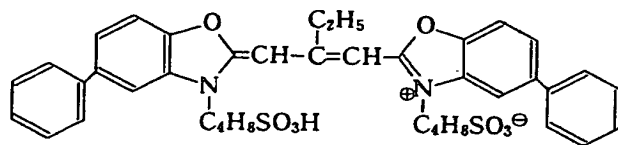
ペンタエリスリトール

2.0 g/m<sup>2</sup>

37

⑨ 界面活性剤 (20mg/m<sup>2</sup>)
 $\left(\frac{m=2}{n=2}\right) 66\%, \left(\frac{m=2}{n=3}\right) 31\%, \left(\frac{m=3}{n=3}\right) 3\%$ 
⑩ 現像促進剤 (0.03g/m<sup>2</sup>)

4-アリル-3-アミノ-5-メルカプト-\*

⑤' 色素供与化合物 (1.3g/m<sup>2</sup>)

例示化合物5)

その他は第1層と同様の組成とした。

一方、写真用バライタ紙上に、ポリ塩化ビニル (n≒1100、和光純薬) をテトラヒドロフラン溶液として塗設し、ポリ塩化ビニル層の乾燥膜厚が 20 15μmとなるようにして受像要素を作った。

感光要素試料に対し、イーストマンコダック社製ラツテンフィルターNo99およびNo29を用いてそれぞれ緑光露光、赤光露光を与えた後、前記受像要素と重ね合せ、160℃で1分間加熱した後、す 25 みやかにひきはがした。

比較例として前記硬化剤⑦をまったく含有しないものについても同様の操作を行なった。受像層上に得られた色素像の濃度を第1表に示す。

第 1 表

試料	緑光露光部		赤光露光部	
	緑光濃度	赤光濃度	赤光濃度	緑光濃度
本発明	1.26	0.19	0.81	0.20
比較例	1.20	0.45	0.79	0.34

注：ただし、緑光濃度、赤光濃度とは、それぞれ546nm、644nmを中心とする光で測定した濃度である。

第1表において、緑光露光部すなわちマゼンタ

38

## \* 1, 2, 4-トリアゾール

&lt;第2層&gt;

②' 感光性ハロゲン化銀 (銀に換算して0.15g/m<sup>2</sup>)

5 ②の感光性ハロゲン化銀のシアニン色素(A)の代わりに、下記シアニン色素(B)を用いたもの。  
シアニン色素(B)

15 色素像部分において、比較例ではシアニン色素の混入による色濁りが発生しているのに対して、本発明では色濁りが少ないことがわかる。赤光露光部でも同様の効果が見られる。

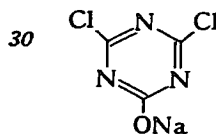
## 実施例 2

実施例1と同様に、支持対①上に、下記第1層と第2層を設けて、拡散転写型多層式熱現像カラー感光要素の試料を作った。

&lt;第1層&gt;

実施例1の第2層と同様の成分であるが、熱溶剤として、ポリエニレングリコールの代わりにジメチルウレアを用い、硬化剤として、下記(B)を11 25 mg/m<sup>2</sup>用いたことのみ異ならせた。

硬化剤(B)



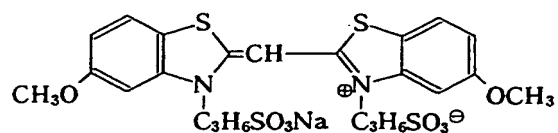
&lt;第2層&gt;

35 実施例1の第1層と同様の成分であるが、ただし、感光性ハロゲン化銀に対して下記シアニン色素(C)を用い、色素供与物質として下記(Y)を用い、熱溶剤と硬化剤は実施例2の第1層と同じものを用いたことのみ異ならせた。

40 シアニン色素(C)

39

40



色素供与物質(V)

例示化合物(2)

実施例 1 と同様に、ラッテンフィルター Na47B および Na99 を用いて、それぞれ青光露光、緑光露光を与えた後、実施例 1 と同様の操作を行なった。

比較例として、前記硬化剤(4)をまったく含有しないものについても同様の操作を行なった。受像層上に得られた色素像の濃度を第 2 表に示す。

第 2 表

15

試料	青光露光部		緑光露光部	
	青光濃度	緑光濃度	緑光濃度	青光濃度
本発明	1.27	0.21	1.10	0.29
比較例	1.27	0.43	1.04	0.40

20

注：ただし、青光濃度とは、436nm を中心とする光で測定した濃度である。

第 2 表においても、硬化剤(4)を用いた本発明